

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-117246

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

G03G 5/06

(21)Application number : 11-299841

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1999

(72)Inventor : KIMURA TAKAAKI  
TAKIMOTO HITOSHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND PROCESS CARTRIDGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost electrophotographic photoreceptor having constant sensitivity independently of a production lot, having good electrophotographic characteristics in high humidity and low humidity environments and produced through simple production steps.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has an electric charge generating layer and an electric charge transferring layer on the electrically conductive substrate and the electric charge generating layer contains a phthalocyanine pigment, a resin binder and 0.002-20,000 ppm metal aluminum element.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-117246  
(P2001-117246A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 5/05	1 0 4	G 0 3 G 5/05	1 0 4 A 2 H 0 6 8
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-299841	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成11年10月21日 (1999. 10. 21)	(72) 発明者	木村 高明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	滝本 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外 3 名)
		Fターム(参考)	2H068 AA14 AA19 AA21 AA28 AA34 BA38 CA32 CA33 EA04 FA27

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 製造ロットによらず感度が一定で高湿及び低湿環境で良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、安価な電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、該電荷発生層がフタロシアニン顔料とバインダー樹脂と金属アルミニウム元素とを含有し、該電荷発生層中の該金属アルミニウム元素の含有量が0.002ppm以上20000ppm以下である電子写真感光体。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、該電荷発生層がフタロシアニン顔料とバインダー樹脂と金属アルミニウム元素とを含有し、該電荷発生層中の該金属アルミニウム元素の含有量が0.002ppm以上20000ppm以下である電子写真感光体。

【請求項2】 請求項1に記載の電子写真感光体を含むプロセスカートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フタロシアニン顔料を感光層中に含有する電子写真感光体及びそれを用いたプロセスカートリッジに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】フタロシアニン化合物は、機能材料として様々な分野で活用されており、青色又は緑色系の顔料および染料として用いられる他、電子写真感光体、光ディスク、太陽電池、センサー、脱臭剤、抗菌剤、非線形光学材料等、幅広い分野で活発に研究開発が行われている。特に、電子写真感光体に用いられるフタロシアニン顔料については、感光波長領域が近赤外線半導体レーザーの波長を含み、高い感度を有するものも既に実用化されており、レーザー・プリンターおよびフルカラー複写機等のデジタル記録用感光体の電荷発生材料として、その結晶型と電子写真特性を中心に数多くの報告がなされている。

【0003】一般に、フタロシアニン顔料は、製造方法、処理方法の違いにより幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いがフタロシアニン顔料の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン顔料の結晶型については、例えば、銅フタロシアニン顔料についてみると、安定型のβ型以外に、α、ε、χ、γ、δ等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られている（例えば、米国特許第2,770,629号、同3,160,635号、同第3,708,292号および同3,357,989号明細書）。また、無金属フタロシアニン顔料では、α、β、γ、ε、δおよびX等の結晶型が知られている。さらに、ガリウムフタロシアニン顔料についても、その結晶型と電子写真特性について多くの報告がなされており、特開平5-98181号公報には、特定のブラッグ角度に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン顔料およびそれを用いた電子写真感光体が、さらに特開平5-263007号公報および特開平7-53892号公報には、非常に高感度なヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびそれを用いた高感度な電子写真感光体が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、フタロシアニン顔料を電荷発生材料として用いる電子写真感光体の感度は、使用するフタロシアニン顔料によりほぼ決定してしまうため、電子写真感光体の設計の際には、電子写真プロセスが要求する感度に見合ったフタロシアニン顔料の選択が必要となる。しかしながら、最終的に電荷発生材料として用いるフタロシアニン顔料を得るには多くの合成工程、結晶型変換工程を経るために、得られる電荷発生層の感度が顔料製造ロット毎にばらつきをもつおそれがある。言い換えると一定の条件で作成しているにも拘わらず、得られた顔料を使用した電荷発生層の感度が、膜厚等の条件を同じにしても、一定であるとはかぎらない。電子写真プロセスの要求感度と電子写真感光体の感度が一致しない場合、細線の太りや細り、又はかぶりの問題を発生することがあるので、これを防止し高品位な画像形成を達成するためには、電荷発生材料の選択に制限があった。さらに、個人ユーザや小規模なオフィス等の市場で使用される汎用の小型レーザー・プリンターおよび高解像度を要求されるフルカラー複写機用の電子写真感光体については、プロセスの要求感度と電子写真感光体の感度が一致しないと、解像度が低下したり、中間調の再現性が悪化するという問題を有しているため、フタロシアニン顔料をそのまま電荷発生材料として使用するには制限があった。

【0005】電子写真感光体を所望の感度に調整するためには、例えば電荷発生材料を樹脂分散系で用いる場合、使用する結着樹脂または溶剤として適当なものを選択する等の方法が知られているが、結着樹脂および溶剤は、感光体の構成上または生産上の制約を受け、使用できるものが限定されるため、電子写真感光体の感度を実際に要求された感度に調整することは難しい。一方、複数のフタロシアニン顔料を混合して用いることによって、感度調整を行うことも報告されている。例えば、特開昭62-27227号公報には、α型およびβ型チタニルフタロシアニン顔料を用いることが、また特開平2-183261号公報には、ブラッグ角(2θ)=7.6°、10.2°、12.6°、13.2°、15.2°、16.2°、18.4°、22.5°、24.2°、25.4°および28.7°に回折ピークを与える結晶を有するチタニルフタロシアニン顔料と27.3°にピークを与える結晶型を有するチタニルフタロシアニン顔料とを混合することが記載されており、異なる結晶型のチタニルフタロシアニン顔料を混合し、その混合比率を変化させてその感度を調整することが知られている。また、特開平2-280169号公報には、チタニルフタロシアニン顔料に無金属フタロシアニン顔料、銅フタロシアニン顔料等の多種のフタロシアニン顔料を混合し、感度を調整することが示されている。

【0006】しかしながら、上記の公報等々に示される電子写真感光体の感度は必ずしも十分ではなく、顔料を樹

脂に分散させて使用する際に、分散性や分散液の保管安定性が実用上満足できるものではない、繰り返し使用時の電位変動が大きい、高湿および低湿環境下で特性が大きく変動する等の問題があった。また、製造工程が複雑であったり、コストが高いという問題を有していた。

【0007】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を解消するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、製造ロットによらず感度が一定で高湿及び低湿環境で良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、安価な電子写真感光体及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電荷発生層中のアルミニウム元素の含有量により感度が変化することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、該電荷発生層がフタロシアニン顔料とバインダー樹脂と金属アルミニウム元素とを含有し、該電荷発生層中の該金属アルミニウム元素の含有量が0.002ppm以上20000ppm以下である電子写真感光体を提供する。

【0010】また、本発明は上記の電子写真感光体を含むプロセスカートリッジを提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有し、電荷発生層はフタロシアニン顔料とバインダー樹脂と金属アルミニウム元素とを含有する。

【0013】本発明において、電荷発生材料として用いるフタロシアニン顔料としては、既知のものをすべて使用することができるが、その中でもクロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびチタニルフタロシアニン顔料が好ましく、その中でも、特定の結晶型を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびチタニルフタロシアニン顔料が特に好ましい。

【0014】本発明の電子写真感光体に用いるクロロガリウムフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗クロロガリウムフタロシアニンを、公知の粉碎装置を使用して機械的に乾式粉碎するか、乾式粉碎した後、溶剤と共に上記処理装置を用いて湿式処理を行うことによって製造することができる。

【0015】本発明の電子写真感光体に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$

、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $28.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗クロロガリウムフタロシアニンを、アシッド・ペースト処理した後、さらに溶剤処理を行うことによって製造することができる。

【0016】本発明の電子写真感光体に用いるチタニルフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $27.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗チタニルフタロシアニンを、アシッド・ペースト処理した後、さらに特定の溶剤を用いて溶剤処理を行うことによって製造することができる。

【0017】粗金属フタロシアニン化合物の合成法としては、ジイミノイソインドリンと金属塩化物とを有機溶剤の存在下で加熱するジイミノイソインドリン法、フタロニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するフタロニトリル法、無水フタル酸と尿素および金属塩化物とを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩とを反応させる方法等を挙げることができる。また、粗無金属フタロシアニンの合成法としては、 $\alpha$ -フタロジニトリルまたはジイミノイソインドリンを強塩基触媒の存在下で適当な溶媒を用いて反応させる方法等を挙げることができる。これらの合成方法において使用する溶剤としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等の反応不活性な高沸点の溶剤が好ましい。

【0018】本発明において、アルミニウム元素は化合物の形で存在していてもよい。

【0019】電荷発生層にアルミニウムを添加する簡単な方法は、粗フタロシアニンを粉碎する際に、アルミニウムを含む材料、例えば、アルミナをメディアとする粉碎機を使用する方法であり、粉碎時間を調節することによりアルミニウムの添加量、ひいては感度を調整できる。具体的には、(1)粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理した後、次いで粉碎処理する、(2)粗フタロシアニン化合物を粉碎処理する、(3)粗フタロシアニン化合物を粉碎処理して微粒化した後、次いで湿式処理する際に、上記の粉碎機を使用する。

【0020】アルミニウム金属元素の含有量は粉碎時間により調整可能であるが、粉碎時間の調整により顔料の粒子形状、粒度分布などの物性値が変化するため、フタロシアニン顔料とメディアを合わせた後の処理時間を短縮しつつアルミニウムの添加量を増やすには予め一定時間アルミナ製メディアのみで粉碎工程を稼働させること

も可能である。

【0021】電荷発生層中のアルミニウムの含有量は0.02~20000ppmであり、20~1800ppmが好ましく、100~1000ppmがより好ましい。

【0022】本発明の一実施態様においては、フタロシアン化合物を粉碎処理することにより微粒子化して、分散性に優れたフタロシアン顔料が得られるが、多くの場合、粉碎処理は結晶変換を伴う。粉碎処理には、溶剤を使用せずに行う乾式粉碎と溶剤を使用する湿式粉碎があるが、本発明においては、いずれの方法でも使用することができる。乾式粉碎に使用する装置としては、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノミル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミル等

があげられる。いずれの装置でもアルミナ製メディアを使用する。

【0023】一方、湿式粉碎に使用する装置としては、上記乾式粉碎における装置が使用できるほか、攪拌槽、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等が使用できる。湿式粉碎に使用できる溶剤としては、ベンジルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、トルエン、モノクロロベンゼン、酢酸n-ブチル、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、水、およびこれらの溶剤の2種以上の混合物等が挙げられる。

【0024】これらの溶剤は、フタロシアン顔料1重量部に対して1~200重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で用いられる。湿式処理の温度は、0℃以上の溶剤の沸点、好ましくは10~80℃の範囲から選択される。

【0025】乾式又は湿式粉碎後のフタロシアン顔料の平均粒径は0.5μm以下が好ましく、0.3μm以下がより好ましく、このような粒径の顔料粒子が得られるように処理時間を調整する。

【0026】合成により得られた粗フタロシアン化合物は、粉碎処理により微粒化してから湿式処理することにより、フタロシアン顔料の結晶変換が容易となり、湿式処理において使用する溶剤の選択によって、高感度から低感度まで広範囲にわたるフタロシアン顔料を製造することができるが、本発明においては、粉碎処理による微粒化処理の時間により微妙な感度の調整が可能となり、最適な感度に制御することができる。

【0027】本発明の他の実施態様においては、粗フタロシアン化合物をアシッド・ペースト処理した後、アルミナを添加し、次いで湿式処理することもできる。粗フタロシアン化合物をアシッド・ペースト処理することによって、微粒化すると同時に非晶質または低結晶化度のフタロシアン結晶に変換することができる。これをさらに湿式処理して結晶変換することにより、フタロシアン顔料を製造することができるが、本発明にお

ては、上記のアシッド・ペースト処理とは、粗フタロシアン化合物を硫酸に溶解するか、硫酸塩にしたものをアルカリ水溶液、水または水中に注ぎ、再析出させる方法を意味する。アシッド・ペースト処理に用いる硫酸としては、濃度70~100%、好ましくは95~100%のものが好ましい。

【0028】本発明の電子写真感光体の電荷発生層に使用されるバインダー樹脂としては、周知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエステルカーボネート、ポリビニルブチラル、メタクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル重合体または共重合体、セルロースエステルまたはエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等またはこれらの部分架橋硬化物が挙げられ、それらを単独あるいは2種以上用いることができる。

【0029】電荷発生層中のフタロシアン顔料とバインダー樹脂の混合比は、40:1~1:4、好ましくは20:1~1:2である。フタロシアン顔料の比率が高すぎる場合には、塗布溶液が不安定になり、低すぎる場合には、感度が低下する。

【0030】フタロシアン顔料とバインダー樹脂とを分散するのに使用される溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等の各種溶剤またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0031】分散手段としては、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ダイノミル、コボールミル、ロールミル、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等の方法が利用できる。

【0032】本発明において、電荷発生層はフタロシアン顔料とバインダー樹脂を分散した塗布液を導電性支持体上に又は導電性支持体上に設けられた下引き層上に塗工することによって形成される。また、後述の電荷輸送層の上に塗工することによっても形成してもよい。この際の電荷発生層の膜厚は0.01~5μm、好ましくは0.03~2μmである。

【0033】電荷輸送層は、一般的には電荷輸送材料とバインダー樹脂より構成される。電荷輸送材料としては、公知のものであればいずれも使用できる。電荷輸送層用バインダー樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂等の公知の樹脂が使用される。電荷輸送材料とバ

インダー樹脂との配合比は、5 : 1 ~ 1 : 5、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 である。電荷輸送材料の比率が高すぎる場合には、電荷輸送層の機械的強度が低下し、低すぎる場合には、感度が低下する。また、電荷輸送材料が成膜性を有する場合には、上記成膜性樹脂を省くこともできる。

【0034】電荷輸送層は、上記電荷輸送材料とバインダー樹脂とを適当な溶剤に溶解し、塗布することによって形成するが、膜厚は 5 ~ 50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ~ 40  $\mu\text{m}$  である。

【0035】電荷輸送層には、酸化防止剤として、ヒンダードアミン系化合物またはヒンダードフェノール系化合物を含有させることが好ましい。ヒンダードアミン系化合物およびヒンダードフェノール系化合物としては、モビリティが修飾的な置換基に左右されないため、公知の化合物を広く使用することができる。酸化防止剤の総添加量は、添加される層全体の 0.01 ~ 10 重量% の範囲が好ましい。

【0036】上記の電荷発生層、電荷輸送層を形成するための塗布方法としては、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法等の公知の方法を用いることができる。

【0037】本発明の電子写真感光体における導電性支持体としては、電子写真感光体に通常使用されるものであれば、如何なるものでも用いることができる。また、導電性支持体の表面は、必要に応じて画質に影響の無い範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の陽極酸化処理、液体ホーニング等による粗面化処理、薬品処理、着色処理等を行うことができる。

【0038】前述のように、導電性支持体上には、必要に応じて下引き層を設けてもよい。下引き層としては、例えば、アルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアクリル酸、セルロース類、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機金属化合物、シランカップリング剤等よりなる層を用いることができる。下引き層の膜厚は 0.01 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。

【0039】本発明は、さらに必要に応じて、電荷発生層と電荷輸送層とを有する感光層表面に保護層を被覆してもよい。保護層は導電性材料を適当なバインダー樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N、N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物を用いる

ことができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層に用いるバインダー樹脂としては、上記バインダー樹脂として例示したものを使用することができる。保護層の電気抵抗は  $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であることが好ましい。保護層の膜厚は 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。

【0040】本発明の電子写真感光体は本発明の電子写真感光体は、レーザー・プリンター、LEDプリンター、CRTプリンター等の各種プリンター、複写機、FAX、デジタル複合機、フルカラー複写機等のデジタル式電子写真装置の他、プロセスカートリッジにも使用することができる。本発明の電子写真感光体は高速又は小径感光体を使用する複写機等に特に有利であり、本発明が特に効果を奏するプロセススピードは 20 ~ 500 m m / s e c である。また、露光-現像時間は 10 ~ 180 m s e c が有利である。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例等において、「部」はすべて「重量部」を意味する。

#### 合成例 1 (クロロガリウムフタロシアニンの合成)

1, 3-ジイミノイソインドリン 30 部および三塩化ガリウム 9.1 部をジメチルスルホキシド 230 部中に入れ、150 °C において 4 時間反応させた後、生成物を濾別し、これをメタノールで洗浄後乾燥することにより I 型クロロガリウムフタロシアニンの粗結晶 28 部を得た。

【0042】前記した粗 I 型クロロガリウムフタロシアニン 10 部を、直径 12 mm のアルミナ製ビーズ 100 部と共にアルミナ製ボットに入れた。これを振動ミル (商品名 MB-1 型、中央化工機社製) に装着し、100 時間の乾式粉碎を行って平均粒径 0.02  $\mu\text{m}$  のクロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末 X 線回折図を図 1 に示す。

【0043】得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 5 部を、直径 5 mm のガラスビーズ 60 部と共にジメチルスルホキシド 50 部中、室温において 24 時間ボールミリングし、これを酢酸エチル 3000 部で洗浄した後、乾燥して、平均粒径 0.02  $\mu\text{m}$  の II 型クロロガリウムフタロシアニン顔料 4.5 部を得た。

【0044】蛍光 X 線分析装置にてこの II 型クロロガリウムフタロシアニン顔料のアルミニウム元素信号のカウント値を測定し、予め A1 濃度の判明しているサンプルによって得られた検量線からその定量値を求めた結果 120 p p m を定量した。蛍光 X 線分析機としては理学電機 (株) 製、システム 3370 E を使用した。測定方法としては以下のとおりである。試料 (II 型クロロガリウムフタロシアニン顔料) 0.900 g とセルロースパウダー 0.100 g を秤量して混合し、圧縮時間 1 分、圧

力1961Mpaの条件で被測定ディスクを形成した。ついでX線管に冷却水を流し、PRガスの流量50cm<sup>3</sup>/min.を確認後装置を起動させた。条件は50KV、20mAであった。

#### 合成例2

振動ミルによる乾式粉碎を160時間とした以外は合成例1と同様にII型クロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。平均粒径は0.018μmとなった。蛍光X線分析装置にてアルミニウム元素量を合成例1と同様にして求めた。定量値は148ppmであった。

#### 合成例3

振動ミルによる乾式粉碎を200時間とした以外は合成例1と同様にII型クロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。平均粒径は0.016μmとなった。蛍光X線分析装置にてアルミニウム元素量を合成例1と同様にして求めた。定量値は188ppmであった。

#### 合成例4

振動ミル単独で、アルミナ製メディアのみを入れ連続100時間運転した。その後合成例1と同様にII型クロロガリウムフタロシアニンを入れて、乾式粉碎を160時間とした以外は合成例1と同様にII型クロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。平均粒径は0.018μmとなった。蛍光X線分析装置にてアルミニウム元素量を合成例1と同様にして求めた。定量値は9500ppmであった。

#### 合成例5

合成例1と同様に粗I型クロロガリウムフタロシアニンを合成した。この粗I型クロロガリウムフタロシアニン30部を直径12mmの鋼鉄製ビーズ100部と共に鋼鉄製ボットに入れた。これを振動ミル(商品名MB-1、中央化工機社製)に装着し、160時間の乾式粉碎を行って平均粒径0.012μmのクロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図を図2に示す。この結果から合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料と合成例5で得られたものの結晶型には変化がないことを確認した。

【0045】得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料5部を、直径5mmのガラスビーズ60部と共にジメチルスルホキシド50部中、室温において24時間ボールミリングし、これを酢酸エチル3000部で洗浄した後、乾燥して、平均粒径0.02μmII型クロロガリウムフタロシアニン顔料4.5部を得た。

【0046】蛍光X線分析装置にてこのII型クロロガリウムフタロシアニン顔料の鉄元素信号のカウント値を測定し、鉄濃度の判明しているサンプルによって得られた検量線からその定量値を求めた結果、130ppmを定量した。蛍光X線分析については理学電気(株)製、システム3370Eを使用した。測定方法は合成例1で記載したとおりである。

#### 合成例6

粗I型クロロガリウムフタロシアニン25部、乾式粉碎を180時間とした以外は合成例5と同様にして、電荷発生顔料を作製した。

#### 実施例1

ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBM-1、積水化学工業社製)8部をn-ブチルアルコール152部に溶解させた溶液に、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネートの50%トルエン溶液(商品名:ZC-540、松本交商社製)100部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(商品名:A1100、日本ユニカー社製)10部およびn-ブチルアルコール130部を混合した溶液を加え攪拌して、下引き層用の塗布液を作製した。この塗布液を50μm厚のアルミニウムシート上に浸漬塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚1.0μmの下引き層を形成した。

【0047】一方、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学工業社製)1部を酢酸n-ブチル100部に溶解させた溶液と合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料1部を混合し、ガラスビーズと共に、3時間サンドミルで分散処理して電荷発生層形成用塗布液を調製した。得られた塗布液を前記下引き層の上に浸漬塗布し、100℃で10分間加熱乾燥させて膜厚0.20μmの電荷発生層を形成した。

【0048】次に、形成された電荷発生層の上に電荷輸送層を形成した。即ち、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン4部を電荷輸送材料とし、ポリカーボネート樹脂(商品名:ユービロンZ400、三菱瓦斯化学社製)6部と共に、モノクロロベンゼン40部に溶解させ、得られた溶液を浸漬塗布装置によって前記電荷発生層上に塗布し、120℃で40分間加熱乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0049】電荷発生層中のアルミニウムの含有量は60ppmであった。

【0050】またドラム状感光体として、前記したアルミニウムシートに代えて、径30mm、長さ253mmのアルミパイプを洗浄後、研磨剤を水に懸濁させた液体ホーニングによりその表面をRa=0.1~0.5μmとなるよう粗面化処理したものに、感光層を順次塗布し、感光体ドラムを作成した。

【0051】これらの電子写真感光体を-500Vになるよう帯電させ、ついで780nmの波長の光を照射して光減衰させ、そのときの露光量E(J/m<sup>2</sup>)と電位の減衰量V(V)を測定し、感度dV/dE(kV m<sup>2</sup>/J)を求めた。

#### 実施例2

合成例2で示した電荷発生用顔料を使用した以外は実施

例1と同様に感光体を作成するとともに、その電気的性能も同様にして測定した。感度 $dV/dE$ は146であった。

#### 実施例3

合成例3で示した電荷発生用顔料を使用した以外は実施例1と同様に感光体を作成するとともに、その電気的性能も同様にして測定した。感度 $dV/dE$ は188であった。

#### 実施例4

合成例4で示した電荷発生用顔料を使用した以外は実施例1と同様に感光体を作成するとともに、その電気的性能も同様にして測定した。感度 $dV/dE$ は205であった。

#### 画質の確認

実施例1から実施例4で試作した感光体を、プリンター（Laser Press 4161 II、富士ゼロックス社製）に装着し、低温低湿下において、連続して約10000枚の複写操作を行ったが、この間画質に関わる問題の発生はなかった。

10

\*【0052】また28℃、85%RHの高温高湿下においても同様に、連続して約10000枚の複写操作を行ったが、この間画質に関わる問題の発生はなかった。

#### 比較例1

合成例5の顔料を使用した以外は実施例1と同様に感光体ドラム及びシート上の評価サンプルを作製し、レーザービームプリンター（Laser Press 4161 II、富士ゼロックス社製）での画質性能、及び感度 $dV/dE$ を測定した。

#### 比較例2

合成例6の顔料を使用した以外は実施例1と同様に感光体ドラム及びシート上の評価サンプルを作製し、レーザービームプリンター（Laser Press 4161 II、富士ゼロックス社製）での画質性能、及び感度 $dV/dE$ を測定した。

【0053】結果を表1にまとめた。

【0054】

【表1】

	電荷発生顔料	粉砕時間 (時間)	粉砕後粒径 ( $\mu m$ )	Al元素量 (ppm)	$dV/dE$	低温低湿 10000枚での 画質	高温高湿 10000枚での 画質
実施例1	合成例1	100	0.02	60	120	問題なし	問題なし
実施例2	合成例2	160	0.018	74	146	問題なし	問題なし
実施例3	合成例3	200	0.016	94	188	問題なし	問題なし
実施例4	合成例4	180	0.018	4750	205	問題なし	問題なし
比較例1	合成例5	160	0.012	0	110	問題なし	問題なし
比較例2	合成例6	180	0.015	0	100	問題なし	問題なし

【0055】実施例の感光体の方が感度が高いことがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明は製造ロットによらず感度が一定で高湿及び低湿環境で良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、安価な電子写真感光体及びプロセスカー※

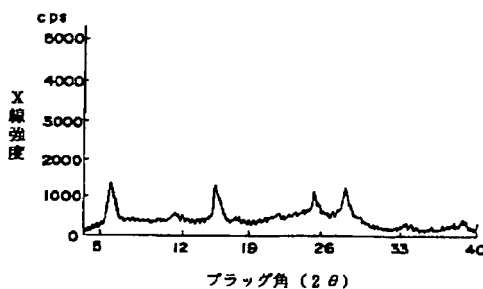
※トリッジを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図である。

【図2】 比較例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図である。

【図1】



【図2】

